

(11) Japanese Patent Publication No. 44407/1992

(24) (44) Publication Date: July 21, 1992

(54) Title of the Invention:

METHOD OF PRODUCING ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(21) Japanese Patent Application No. 5021/1984

(22) Filing Date: January 13, 1984

(65) Japanese Patent Laid-Open No. 149115/1985

(43) Laid-Open date: August 6, 1985

(72) Inventors: Ichiro TANAHASHI

Atsushi NISHINO

Akihiko YOSHIDA

Yasuhiro TAKEUCHI

(71) Applicant: Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

#### SPECIFICATION

(57) Claims

1. A method of producing an electric double layer capacitor in which a pair of electrodes, at least one of which is a polarizable electrode, oppositely disposed to each other interposing a separator inbetween are impregnated with an electrolytic liquid wherein said at least one of polarizable electrodes is allowed to be an activated carbon porous body, characterized in that said activated carbon porous body is prepared by a method comprising the steps of:

adding formalin and an acidic catalyst to a mixed liquid of a phenolic resin, polyvinyl alcohol and starch; preparing a foam body by a formalization reaction of said polyvinyl alcohol; heat-fusing the foam body; removing said starch and acid to prepare a phenolic resin foam body; and carbonize-activating the phenolic resin foam body.

2. The method of producing the electric double layer capacitor as set forth in Claim 1, characterized in that a pore diameter of the activated carbon porous body to be used as the polarizable electrode is from 5  $\mu\text{m}$  to 200  $\mu\text{m}$  and that a porosity thereof is from 40% to 85%.

#### Detailed Description of the Invention

##### Industrial Field of Application

The present invention relates to a method of producing an electric double layer capacitor which utilizes an electric double layer that is formed at a phase boundary between a polarizable electrode and an electrolyte.

##### Constitution of Conventional Example and its Problems

A basic constitution of an electric double layer capacitor in which an activated carbon is a polarizable electrode is constructed, as shown in FIG. 1, such that an activated carbon electrode (activated carbon porous body) 1 and a current

collector 2 which is formed on the activated carbon electrode 1 are allowed to be a unit polarizable electrode, and a pair of such polarizable electrodes oppositely disposed to each other interposing a separator 3 inbetween are impregnated with an electrolytic liquid.

Heretofore, production examples of the electric double layer capacitor of this type, include three types. Problems inherent in these production examples will be briefly described below.

A first example, as shown in FIG. 3, is constructed such that a punching metal of aluminum is used as a current collector 2, and a polarizable electrode material composed of an activated carbon powder as a primary component, a fluorocarbon resin powder and other components is deposited on a surface of the current collector 2 by mold-pressing or subjecting it to a rolling roll and used as an activated carbon electrode 1, and, then, a respective pair of current collectors 2 and activated carbon electrodes 1 are wound interposing a separator 3 inbetween and impregnated with an electrolytic liquid. It is difficult that the activated carbon to be ordinarily used in this case has a specific surface area of  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  or more. In such a polarizable electrode, a quantity of the activated carbon per unit volume is decreased due to the fluorocarbon resin and other components contained therein and, accordingly, a double layer capacity is decreased. Further, in the polarizable electrode

produced by using the current collector 2, the current collector 2 and the activated carbon electrode 1 fundamentally contact with each other merely physically and, particularly, in such a polarizable electrode as wound to have a spiral structure, since stress are applied to a layer of the activated carbon electrode 1 on the outside of the current collector 2 and the other layer of the activated carbon electrode 1 on the inside of the current collector 2 in opposite directions, there exist drawbacks that such a contact between the current collector 2 and the activated carbon electrode 1 becomes weaker whereupon an internal resistance of the electric double layer capacitor is gradually increased, application efficiency of the activated carbon electrode 1 is gradually decreased and the like.

A second example, as shown in FIG. 2, is constructed such that a polarizable electrode comprises an activated carbon electrode 1 which is fabric, paper, felt or the like composed of an activated carbon fiber as a primary component and a current collector 2 which is a metallic layer made of aluminum, titanium or the like by a spray coating method, a vapor depositing method or the like, and a pair of such polarizable electrodes oppositely disposed to each other interposing a separator 3 in between are impregnated with an electrolytic liquid and, then, allowed to be shaped in a coin form by an enclosing case 4 and a gasket 5.

Further, a method of producing the example of this type is advantageous in that the example can be constructed in a discretionary form such that the activated carbon electrode 1 having the current collector 2 is wound in a spiral structure to have a same constitution as that described in the first example and the like and that, since the activated carbon fiber has a sufficient strength at the time of processing, a binder is not required in this case contrary to a case in which the activated carbon particle is used and, accordingly, the capacity per unit volume can be larger. However, this method has drawbacks that the activated carbon fiber is high in cost and, since a fiber diameter is as fine as from about 3  $\mu\text{m}$  to about 12  $\mu\text{m}$ , it is a present situation that it is extremely difficult to hold the electric resistance to be small. Therefore, there exists a drawback therein such that a large current can not be led out at the time of discharge.

A third example, though not shown, is prepared by a method in which glass type carbon is activate-carbonized to be a polarizable electrode. However, this method has a drawback that it is difficult to synthesize the glass type carbon and, provided that it can be synthesized and activate-carbonized, it is difficult to obtain the polarizable electrode having a large specific surface area. Further, it is extremely difficult to process it into such a constitution as in the first or second example.

## Object of the Invention

An object of the present invention is to provide an electric double layer capacitor which uses a polarizable electrode having a large specific surface area and a high strength, exhibits a high performance and is low in cost.

## Constitution of the Invention

In order to attain the object, the electric double layer capacitor according to the present invention is produced by a method producing an electric double layer capacitor in which a pair of electrodes, at least one of which is a polarizable electrode, oppositely disposed to each other interposing a separator in between are impregnated with an electrolytic liquid wherein at least one of polarizable electrodes is allowed to be an activated carbon porous body, and the activated carbon porous body is prepared by a method comprising the steps of:

- adding formalin and an acidic catalyst to a mixed liquid of a phenolic resin, polyvinyl alcohol and starch;

- preparing a foam body by a formalization reaction of said polyvinyl alcohol;

- heat-fusing the foam body;

- removing said starch and acid to prepare a phenolic resin foam body; and

- carbonize-activating the phenolic resin foam body.

## Description of Embodiments

Now a method of preparing an activated carbon porous body according to the present invention will be described. In order to prepare the activated carbon porous body, first of all, it is required to prepare a porous body of a phenolic resin (hereinafter also referred to as phenolic resin porous body). As for a phenol-formaldehyde resin, a novolak resin and a resol resin are ordinarily known. The novolak resin is ordinarily produced by reacting phenol with formalin using an acid catalyst such as oxalic acid under a condition of excess quantity of phenol such that a molar ratio of phenol to formaldehyde is, for example, 1 to from 0.7 to 0.9; the novolak resin comprises, as a primary component, from a trimer to a pentamer of phenol combined mainly by methylene groups and contains almost no free methylol group. Therefore, since the novolak resin itself does not have a self-cross-linking property but has a thermoplasticity, it is not appropriate as a raw material according to the present invention. Further, except for the novolak resin of this type, a cured novolak resin of a relatively highly condensed type in which from 7 to 10 phenolic groups are combined by styrene groups can be used as a material according to the present invention.

The resol resin which is produced by condensation using an alkali catalyst comprises, as a primary component, from a monomer to a trimer of phenol which contains a relatively large quantity of methylol groups and has an extremely high reactivity.

Such phenol resins are appropriate as a raw material according to the present invention. Further, a conventional cured phenolic resin has an excessively large three-dimensional cross-linking density thereby being hard and brittle. Therefore, by controlling a cross-linking density, particularly, allowing a network of a polymer to be larger, a phenolic resin having a large "stretchability" and "pliability" compared with those of the conventional cured phenolic resin can be obtained; the thus obtained phenolic resin is optimum as a raw material according to the present invention.

Next, a method of producing an activated carbon porous body is described with reference to an example.

In order to prepare a phenolic resin of a porous body, a formalization reaction of polyvinyl alcohol (Poval) is utilized. One example of this case is described below.

(1) A from 15% to 20% aqueous solution of polyvinyl alcohol is prepared and, then, the thus prepared solution is mixed with the above-described phenolic resin (for example, a granular phenolic resin under a trade name of "Bellpearl", available from Kanebo, Ltd.) in a quantity corresponding to a desired porosity and, thereafter, the resultant mixture is mixed with a pore-imparting agent which can be removed at a last step of preparation such as potato starch.

(2) The thus prepared mixed liquid is added with formalin and sulfuric acid as a reaction catalyst and sufficiently stirred



to initiate a formalization reaction and, then, the resultant reaction liquid at an early stage of the formalization reaction which contains a large number of air bubbles is poured into a mold.

(3) The reaction liquid in the mold is allowed to react at from a room temperature to 50°C for from 10 hours to 40 hours to obtain a water-insoluble foam body having a formalization degree of from 60% to 70%.

(4) In order to heat-fuse the foam body, it is heated at from 150°C to 180°C.

(5) The thus treated foam is fully rinsed to thoroughly remove the starch and the acid therefrom whereby a phenolic resin porous body having continuous air bubbles can be obtained.

A number, size and the like of the air bubbles of the phenolic resin porous body are changed in accordance with a mass of the pore-imparting agent, a viscosity of an admixture of a formalin additive, a reaction condition, and the formalization degree.

Since the thus prepared phenolic resin porous body has a large mesh of a network polymer, it is not brittle thereby having a high strength compared with the conventional cured phenolic resin.

Succeedingly, a method of carbonize-activating the thus prepared phenolic resin porous body is described.

In the beginning, a carbonization is progressed by subjecting the above-described material to a heat of from 800°C to 1000°C under an atmosphere of an inert gas such as nitrogen gas or the like, or under a vacuum. When the conventional phenolic resin is carbonized, it becomes brittle to a great extent, but, when the method of producing the phenolic resin porous body according to the present invention is used, a mechanical strength which is incomparable to that of the conventional article can be obtained. Next, a method of activation thereof is described. It is of course permissible that a once carbonized article is activated to perform such carbonize-activation, but, it is efficient and can produce an activated carbon porous body which has advantageous characteristics that carbonization and activation are simultaneously performed. The activation is performed by a method of (1) heating the phenolic resin porous body under an atmosphere of nitrogen, or steam at from 800°C to 1000°C, another method of (2) treating the phenolic resin porous body by a catalyst such as sodium hydroxide, zinc chloride or the like and, then, heating the thus treated porous body under an atmosphere of nitrogen, or a mixed gas of nitrogen and oxygen at from 800°C to 1000°C or other methods.

Since a raw material having a larger stretchability and pliability of a network of a polymer than those of the conventional phenolic resin as the raw material according to

the present invention is used, it has an excellent mechanical strength even after subjected to carbonize-activation step compared with those of the conventional phenolic resin and it does not become brittle contrary to the conventional activated carbon porous body.

Further, it is possible to obtain the activated carbon porous body according to the present invention which has a large specific surface area of up to about  $2200 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET method).

#### Example 1

An electric double layer capacitor in a coil form as shown in FIG. 2 was experimentally produced by using an activated carbon porous body (activated carbon electrode 1) which has each of various types of specific surface areas, pore diameters, and porosities as both anode and cathode of polarizable electrodes. An electrically conductive resin in which a carbon particle was an electrically conductive particle is used as an electrically conductive electrode (current collector 2).

A relationship between a specific surface area and a collection capacity of an activated carbon porous body of such a capacitor is shown in Table 1. Since the present capacitor utilizes a double layer capacity to be collected at a phase boundary between the polarizable electrode and the electrolyte in principle, it is appreciated that a double layer formed area and the capacity increase nearly in proportion. In this example,

a weight of the polarizable electrode was 50 mg and an organic electrolytic liquid in which propylene carbonate and tetraethyl ammonium perchlorate are used as a solvent and a solute, respectively was used. In this example, when the activated carbon porous body having a pore diameter of from 5  $\mu\text{m}$  to 200  $\mu\text{m}$ , and a porosity of from 40% to 85% is used, favorable characteristics are able to be obtained; among other things, when the activated carbon porous body having a specific surface area of 2000  $\text{m}^2/\text{g}$  or more is used, the electric double layer capacitor having an extremely large capacity can be obtained.

Table 1

	Characteristics of polarizable electrode			Characteristics of electric double layer capacitor		
	Specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore diameter ( $\mu\text{m}$ )	Porosity (%)	Capacity (F)	Impedance at 1KHz ( $\Omega$ )	Leakage current ( $\mu\text{A}$ )
1	300	200	85	0.28	3.6	20
2	700	170	70	0.60	3.8	21
3	1000	150	66	1.0	3.9	20
4	1500	100	60	1.42	4.1	21
5	1700	50	58	1.72	4.1	21
6	2000	10	51	2.1	4.1	18
7	2200	5	40	2.2	4.2	19

## Example 2

A capacitor in a same coin form as in Example 1 was prepared. Though the electrically conductive resin in which the carbon particle is the electrically conductive particle was used as the electrically conductive electrode in Example 1, aluminum was formed on an activated carbon porous body by a plasma spray coating method in this Example. When the plasma spray coating method is used, not only a bonding between the activated carbon porous body and aluminum becomes strong thereby decreasing a contact resistance, but also, since an aluminum metal is electrically conductive, an electric conductivity becomes favorable compared with that of Example 1. Various types of characteristics at the time of using the activated carbon porous body having a specific surface area of  $2200 \text{ m}^2/\text{g}$  are shown in Table 2. Characteristics of the capacitor obtained by applying an arc spray coating in place of the plasma spray coating are also shown in Table 2. In either case of using plasma and arc, the capacitor having a lower impedance than that of the capacitor exhibited in Example 1 can be obtained.

Table 2

	Electrically conductive electrode	Characteristics of polarizable electrode			Characteristics of electric double layer capacitor		
		Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore diameter (μm)	Porosity (%)	Capacity (F)	Impedance at 1KHz (Ω)	Leakage current (μA)
1	Plasma spray coated aluminum	2200	5	40	2.2	3.2	15
2	Arc spray coated aluminum	2200	5	40	2.2	3.3	14

## Example 3

A capacitor was constituted by using a same activated carbon porous body having a specific surface area of 2000 m<sup>2</sup>/g as used in Example 1 as anode and cathode polarizable electrode and also using solutes, solvent type organic electrolytic liquids as shown in Table 3, as well as aqueous solution type sodium hydroxide and sulfuric acid as electrolytic liquids. Various types of characteristics thereof are shown in Table 3. In any of the electrolytic liquids, a favorable capacitor is obtained. In a case of an organic electrolytic liquid type, a withstanding pressure thereof can be raised up to about 2V, but the impedance thereof becomes larger than that of the solution type.

Table 3

	Electrolytic liquid		Characteristics of electric double layer capacitor		
	Solvent	Solute	Capacity (F)	Impedance at 1KHz ( $\Omega$ )	Leakage current ( $\mu$ A)
1	Propylene carbonate	Lithium perchlorate	2.2	4.2	20
2	Propylene carbonate	Tetraethyl ammonium perchlorate	2.2	4.1	21
3	$\gamma$ -butyrolactone	Lithium perchlorate	2.1	4.1	19
4	$\gamma$ -butyrolactone	Tetraethyl ammonium perchlorate	2.2	4.2	20
5	1,2-dimethoxyethane	Lithium perchlorate	2.2	4.1	21
6	1,2-dimethoxyethane	Tetraethyl ammonium perchlorate	2.2	4.1	20
7	Thionyl chloride	Lithium perchlorate	3.2	2.1	16
8	Thionyl chloride	Tetraethyl ammonium perchlorate	3.4	2.0	17
9	Sodium hydroxide		4.8	1.3	8
10	Sulfuric acid		5.1	1.2	9

## Example 4

An electric double layer capacitor in a coin form, though not shown, was constituted by using an activated carbon porous body (activated carbon electrode 1) having a specific surface area of 2000 m<sup>2</sup>/g as a cathode of the polarizable electrode as shown in FIG. 2, and metallic lithium in place of the activated carbon porous body (activated carbon electrode 1) as an anode thereof, and also interposing a separator made of polypropylene in between. On this occasion, an electrolytic liquid in which lithium perchlorate is dissolved in propylene carbonate was used. Various types of characteristics at the time of using the electrode having a diameter of 14 mm are shown in Table 4. The capacitor having favorable characteristics can be

obtained even in a case in which a non-polarizable electrode such as lithium is used as the anode.

Table 4

Constitution of electrode		Characteristics of electric double layer capacitor		
Anode	Cathode	Capacity (F)	Impedance at 1KHz ( $\Omega$ )	Leakage current ( $\mu$ A)
Metallic lithium	Activated carbon porous body	2.1	3.5	15

#### Advantage of the Invention

As is apparent from the above description, the present invention constructs an activated carbon porous body having a higher strength than that of a conventional polarizable electrode and a high specific surface area and uses the resultant activated carbon porous body as a polarizable electrode; hence, it is possible to obtain an electric double layer capacitor which is easily processed and has a large capacity regardless of being small in size.

#### Brief Description of the Drawings

FIG. 1 is a cross-sectional view showing a basic constitution of an embodiment according to the present invention and a conventional electric double layer capacitor; FIG. 2 is a front elevational half-sectional view showing a constitution of a same electric double layer capacitor as in FIG. 1, but,



on this occasion, in a coin form; and FIG. 3 is a substantial part cutaway view in perspective of a conventional electric double layer capacitor in a wound form.

1.....Activated carbon electrode (activated carbon porous body)

2.....Current collector

3.....Separator

FIG. 1

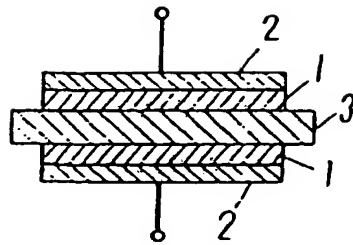


FIG. 2

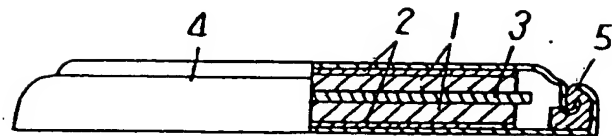
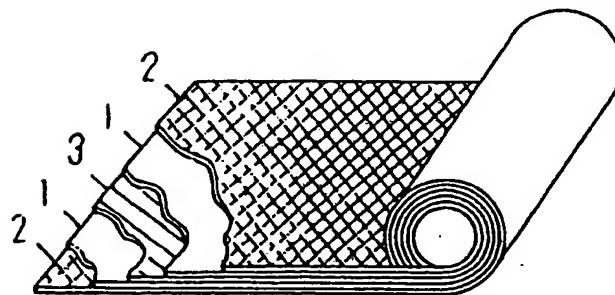


FIG. 3



## ⑫ 特許公報(B2)

平4-44407

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成4年(1992)7月21日

H 01 G 9/00

3 0 1

7924-5E

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 電気二重層キャパシタの製造法

⑯ 特 願 昭59-5021

⑰ 公 開 昭60-149115

⑱ 出 願 昭59(1984)1月13日

⑲ 昭60(1985)8月6日

⑳ 発 明 者 棚 橋 一 郎 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ㉑ 発 明 者 西 野 敦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ㉒ 発 明 者 吉 田 昭 彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ㉓ 発 明 者 竹 内 康 弘 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ㉔ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地  
 ㉕ 代 理 人 弁理士 小 鍛 治 明 外 2 名  
 審 査 官 大 澤 孝 次

1

## ㉖ 特許請求の範囲

1 セバレータを介して対向配置した少くとも一つを分極性電極とする一対の電極に電解液を含浸した電気二重層キャパシタの前記分極性電極の少なくとも一つを活性炭多孔体とし、前記活性炭多孔体はフェノール樹脂と、ポリビニルアルコールと、でん粉の混合液に、ホルマリンおよび酸触媒を加えて前記ポリビニルアルコールのホルマール化反応により生成した発泡体を熱融着させ、前記でん粉と酸を除去して得たフェノール樹脂発泡体を炭化賦活して作製することを特徴とする電気二重層キャパシタの製造法。

2 分極性電極として用いる活性炭多孔体の断面径が5~200 $\mu$ mであり、気孔率が40~85%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタの製造法。

## ㉗ 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は分極性電極と電解質界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層キャパシタの製造法に関するものである。

## 従来例の構成とその問題点

活性炭を分極性電極をする電気二重層キャパシタの基本構成は、第1図に示すように、活性炭電極(活性炭多孔体)1と、活性炭電極1に形成し

2

た集電体2を単位分極性電極とし、セバレータ3を介し、対向する1対の分極性電極に電解液を含浸したものである。

従来、この種の電気二重層キャパシタの製造例としては、次の3種のものがあり、これらの製造例の問題点を概説する。

第1のものは、第3図に示すように集電体2としてアルミニウムのパンチングメタルを用い、集電体2の表面に活性炭電極1として活性炭粉末を主成分とし、ふつ素樹脂粉末などからなる分極性電極材料を成型プレスするか、または圧延ローラにかけて担持させ、セバレータ3を介して一対の集電体2と活性炭電極1を摺回し、電解液を注入したものである。ここで用いる活性炭粉末は一般的に1000 $\text{ml/g}$ 以上の比表面積を有することが難しい。このような分極性電極では、ふつ素樹脂などにより、単位容積当りの活性炭量が減り、二重層容量も減少する。さらに集電体2を用いて製造した分極性電極は、集電体2と活性炭電極1とは基本的には物理的接触にすぎず、特に分極性電極を摺回して渦巻構造にしたものは、集電体2の外側の活性炭電極1の層と集電体2の内側の活性炭電極1の層とは応力がそれぞれ逆にかかるため、集電体2と活性炭電極1との接触は一層弱くなり、電気二重層キャパシタの内部抵抗が次第に増

大したり、活性炭電極 1 の利用効率が次第に低下するなどの欠点があった。

第 2 のものは、分極性電極として第 2 図に示すように活性炭繊維を主成分とする布、紙、フェルトなどを活性炭電極 1 とし、集電体 2 としてアルミニウムやチタンのような金属層を容射法、蒸着法などにより構成するもので、セパレータ 3 を介して対向する一対の分極性電極に電解液を注入した後、外装ケース 4 とガスケット 5 とでコイン形に構成できる。

また、この種のものは、集電体 2 を有した活性炭電極 1 を渦巻構造に捲回し、第 1 の構成で述べた構成を有するものなど任意の形状に構成できる有利な方法であるとともに活性炭繊維が加工時に十分な強度を有しているため、活性炭粒子を用いた場合のようにバインダーが必要でなく、したがって単位体積当たりの容量も大きなものとなる。しかしながら、この方法の欠点は、活性炭繊維が高価であり、また繊維径が約  $3 \sim 12 \mu\text{m}$  と細いので、電気抵抗を小さくすることが極めて困難なのが現状である。したがって放電時に大電流を取り出すことができないという欠点を有する。

第 3 のものは、図示していないが、ガラス状カーボンを活性炭化して分極性電極に用いる方法である。しかしこの方法はガラス状カーボンの合成が困難であり、また活性炭化しても比表面積の大きなものを得ることはむづかしい。さらに第 1、2 に上げたような構成に加工することも極めて困難である。

#### 発明の目的

本発明は、比表面積が大きく、しかも強度の強い分極性電極を用い、高性能で安価な電気二重層キャパシタを得ることを目的とする。

#### 発明の構成

この目的を達成するため本発明の電気二重層キャパシタは、セパレータを介して対向配置した少なくとも一つを分極性電極とする一対の電極に電解液を含浸した電気二重層キャパシタの製造法であつて、少なくとも一方の分極性電極を活性炭多孔体とし、この活性炭多孔体を、フェノール樹脂と、ポリビニルアルコールと、でん粉の混合液に、ホルマリンおよび酸触媒を加えて前記ポリビニルアルコールのホルマール化反応により生成した発泡体を熱融着させ、前記でん粉と酸を除去し

て得たフェノール樹脂発泡体を炭化賦活して作製するものである。

#### 実施例の説明

本発明における活性炭多孔体の作製法について述べる。活性炭多孔体を作製するためには、まずフェノール樹脂の多孔体を作製しなければならない。一般にフェノール・ホルムアルデヒド樹脂にはノボラック樹脂とレゾール樹脂が知られている。ノボラック樹脂は、通常フェノール対ホルムアルデヒドのモル比、たとえば 1 対 0.7~0.9 となるようなフェノール過剰の条件下で、しゅう酸のような酸触媒を用いて、フェノールとホルマリンとを反応させて製造されるもので、ノボラック樹脂は、フェノールが主としてメチレン基によつて結合された 3~5 量体が主成分をなし、遊離メチロール基をほとんど含有していない。従つてそれ自体は自己架橋性を有せず、熱可塑性を有するため本発明の原料には適さない。また、この種のノボラック樹脂の他に、フェノール基が 7~10 個スチレン基で結合された比較的高縮合体の硬化ノボラック樹脂は本発明の材料に用いることが可能である。

アルカリを触媒として縮合させるレゾール樹脂は、比較的多量のメチロール基を有するフェノール 1~3 量体が主成分をなしている反応性の極めて大なるものである。これらのフェノール樹脂が本発明の原料に適する。さらに、従来のフェノール樹脂硬化物は、三次元架橋密度が過剰に大きいので硬くもろい。そこで架橋密度を制御し、特にポリマーのネットワークを大きくすることにより従来のフェノール樹脂硬化物に比べて“伸び”と“ねばさ”の大きなフェノール樹脂が得られ、本発明に用いる原料として最適である。

次に、活性炭多孔体の製造法について、一例を上げて述べる。

多孔体のフェノール樹脂を作製するには、ポリビニルアルコール（ポバール）のホルマール化反応を利用する。以下その一例のひとつを上げる。

(1) 15~20% のポリビニルアルコール水溶液を調整し、これに前述したフェノール樹脂（たとえば、鐘紡製粒状フェノール樹脂、商品名“ベルパール”）を所望する多孔度により相当量混合し、これに気孔剤として最後の工程で除去できるもの、たとえば馬鈴薯でん粉を混合する。

(2) 混合液にホルマリンおよび反応触媒の硫酸を加えて、充分攪拌してホルマール化反応の初期段階で、多数の気泡を含んだ状態の反応液を型に流し込む。

(3) 室温ないし50℃で10～40時間反応させるとホルマール化度60～70%の水に不溶性の発泡体が生ずる。

(4) フェノール樹脂を熱融着させるために、150～180℃で加熱する。

(5) 生成した発泡体を十分水洗して、でん粉および酸を完全に除去すれば、連続気泡を持ったフェノール樹脂多孔体が得られる。

フェノール樹脂多孔体の気泡の数、大きさなどは、気孔剤の質量、ホルマリン添加剤の混和液の粘度、反応条件、ホルマール化度によって変化する。

このようにして作られたフェノール樹脂多孔体は、ネットワークポリマーの網目が大きいため、従来のフェノール樹脂硬化物に比べもろくなく、強度の強いものである。

次にこのようにして作成されたフェノール樹脂多孔体の炭化、賦活法について述べる。

まず炭化は、上記材料を、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下、あるいは真空中で800～1000℃の温度をあたえることにより進行する。従来のフェノール樹脂を炭化すれば非常にもろいものとなったが、本発明のフェノール樹脂多孔体の製造法を用いると従来品にない機械的強度が得られる。さらに賦活性方法について述べる。一度炭化したものを賦活して活性炭化しても良いが、一度に炭化、賦活を行なう方が、効率的でしかも良好な特性の活性炭多孔体を得られる。賦活は、フェノール樹脂多孔体を、①窒素、水蒸気雰囲気下、800～1000℃で加熱する。②水酸化ナトリウム、塩化

亜鉛などの触媒でフェノール樹脂多孔体を処理した後、窒素雰囲気、または、窒素、酸素雰囲気下800～1000℃で加熱する方法により行なう。

本発明に用いた原料は、従来のフェノール樹脂よりポリマーのネットワークの大きい伸びとねばりの大きな原料を使用しているため、炭化賦活工程を経ても従来のフェノール樹脂に比べ機械的強度の優れたものとなり、従来の活性炭多孔体に比べもろさがなくなる。

また本発明の活性炭多孔体は2200 ml/g (BET法)、程度にまで大きな比表面を有するものを得ることが可能である。

#### 実施例 1

分極性電極のアノード、カソード両極に、種々の比表面積、あな径、気孔率を有する活性炭多孔体（活性炭電極1）を使用し第2図に示したコイン形電気二重層キャパシタを試作した。導電性電極（集電体2）には、カーボン粒子を動電粒子とする導電性樹脂を用いた。

第1表にこのようなキャパシタの活性炭多孔体の比表面積と蓄積容量の関係を示す。本キャパシタは原理的に、分極性電極と電解質界面に蓄積される二重層容量を利用しているため、二重層形成面積と容量がほぼ比例して増大することがわかる。本実施例では分極性電極の重量が50mgであり、電解液として、プロピレンカーボネートを溶媒に、過塩素酸テトラエチルアンモニウムを溶質にした有機電解液を用いた。本実施例においてあな径5～200μm、気孔率40～85%の活性炭多孔体を用いることにより、良好な特性が得られるが、その中特に比表面積が2000 ml/g以上の活性炭多孔体を用いると、極めて大容量の電気二重層キャパシタを得ることができる。

第 1 表

	分極性電極の特徴			電気二重層キャパシタの特性		
	比表面積 (ml/g)	あな径 (μm)	気孔率 (%)	容量 (F)	インピーダンス at 1KHz(Ω)	漏洩電流 (μA)
1	300	200	85	0.28	3.6	20
2	700	170	70	0.60	3.8	21
3	1000	150	66	1.0	3.9	20

	分極性電極の特徴			電気二重層キャパシタの特性		
	比表面積 ( $m^2/g$ )	孔径 ( $\mu m$ )	気孔率 (%)	容量 (F)	インピーダンス at 1KHz( $\Omega$ )	漏洩電流 ( $\mu A$ )
4	1500	100	60	1.42	4.1	21
5	1700	50	58	1.72	4.1	21
6	2000	10	51	2.1	4.1	18
7	2200	5	40	2.2	4.2	19

## 実施例 2

実施例 1 と同様なコイン形キャパシタを作製した。実施例 1 では、導電性電極にカーボン粒子を導電粒子とする導電性樹脂を用いたが、本実施例では、アルミニウムをプラズマ溶射法で活性炭多15 孔体表面上に形成した。プラズマ溶射法を用いると活性炭多孔体とアルミニウムの結合が強固になり接触抵抗が低減できるとともに、アルミニウム\*

\*金属導電性電極であるため、導電性が実施例 1 に比べ良好である。第 2 表に比表面積  $2200 m^2/g$  の活性炭多孔体を使用した場合の諸特性を示す。またプラズマ溶射のかわりにアルミニウムのアーク溶射を行なつて得たキャパシタ特性も第 2 表に示す。プラズマ、アークいずれにおいても実施例 1 で示したキャパシタよりインピーダンスの低いキャパシタが得られる。

第 2 表

	導電性電極	分極性電極の特徴			電気二重層キャパシタの特性		
		比表面積 ( $m^2/g$ )	孔径 ( $\mu m$ )	気孔率 (%)	容量 (F)	インピーダンス at KHz( $\Omega$ )	漏洩電流 ( $\mu A$ )
1	プラズマ溶射アルミニウム	2200	5	40	2.2	3.2	15
2	アーク溶射アルミニウム	2200	5	40	2.2	3.3	14

## 実施例 3

実施例 1 で使用したのと同様な  $2000 m^2/g$  の比表面積の活性炭多孔体をアノード、カソード分極性電極に使用し、第 3 表に示すような、溶質、溶媒系の有機電解液、ならびに水溶液系の水酸化ナ30

トリウム、硫酸を電解液に用いてキャパシタを構成した。その諸特性を第 3 表に示した。いずれの電解液でも良いキャパシタ特性が得られる。有機電解液系では耐圧を 2V 程度まで上げられるがインピーダンスが溶液系よりも大きくなる。

第 3 表

	電 解 液		電気二重層キャパシタの特性		
	溶媒	溶質	容量 (F)	インピーダンス at 1KHz( $\Omega$ )	漏洩電流 ( $\mu A$ )
1	プロピレンカーボネート	過塩素酸リチウム	2.2	4.2	20
2	プロピレンカーボネート	過塩素酸テトラエチルアンモニウム	2.2	4.1	21
3	ガンマブチラクトン	過塩素酸リチウム	2.1	4.1	19
4	ガンマブチラクトン	過塩素酸テトラエチルアンモニウム	2.2	4.2	20

	電 解 液		電気二重層キャパシタの特性		
	溶媒	溶質	容量 (F)	インピーダンス at 1KHz( $\Omega$ )	漏洩電流 ( $\mu$ A)
5	1,2-ジメトキシエタン	過塩素酸リチウム	2.2	4.1	21
6	1,2-ジメトキシエタン	過塩素酸テトラエチルアンモニウム	2.2	4.1	20
7	塩化チオニル	過塩素酸リチウム	3.2	2.1	16
8	塩化チオニル	過塩素酸テトラエチルアンモニウム	3.4	2.0	17
9	水酸化ナトリウム		4.8	1.3	8
10	硫酸		5.1	1.2	9

## 実施例 4

図示していないが、第2図の分極性電極のカソードに比表面積2000 $\text{cm}^2/\text{g}$ の活性炭多孔体（活性炭電極1）を、アノードに活性炭多孔体（活性炭電極1）の代りに金属リチウムを使用し、ポリプロピレン製のセパレータを介してコイン形電気二重層キャパシタを構成した。電解液には、リチウムパークロレートのプロピレンカーボネートに溶解したものを用いた。電極が14mm $\phi$ の場合の諸特性を第4表に示す。リチウムのような非分極性電極をアノードに用いても良好な特性を示すキャパシタができる。

第 4 表

電極の構成		電気二重層キャパシタの特性		
アノード	カソード	容量 (F)	インピーダンス at 1KHz ( $\Omega$ )	漏えい電流 ( $\mu$ A)
金属リチウム	活性炭多孔体	2.1	3.5	15

## 発明の効果

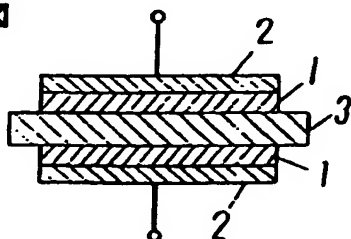
以上の実施例の説明により明らかなように、本発明は従来の分極性電極より高強度でしかも高比表面積を有する活性炭多孔体を作成し、これを分極性電極に用いているため加工容易でしかも小形大容量の電気二重層キャパシタを得ることができる。

## 図面の簡単な説明

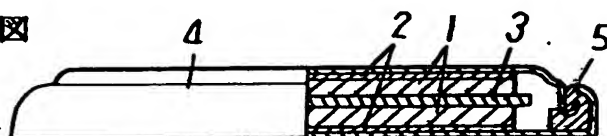
第1図は本発明の実施例および従来の電気二重層キャパシタの基本構成を示す断面図、第2図は同コイン形電気二重層キャパシタの構成を示す正面半断面図、第3図は従来の捲回形電気二重層キャパシタの要部を一部切り欠いて示す斜視図である。

1……活性炭電極（活性炭多孔体）、2……集電体、3……セパレータ。

第1図



第2図



第 3 図

